Ueber ein

Kondensationsprodukt des o-Amidobenzaldehyds

und eine

neue Synthese des Py_{α}-Py_{α}-Dichinolyls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hugo Schmook
aus Breslau.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1898.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

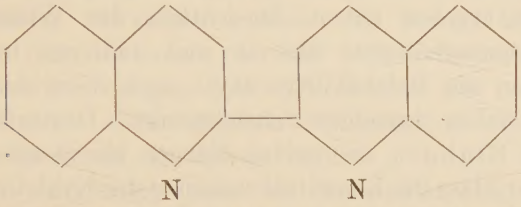
in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0146

Durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhielt Weidel[1] ein Kondensationsprodukt (α-Dichinolin), dessen Konstitution er durch das Schema:

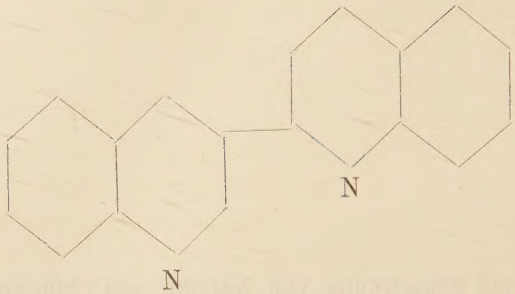


zum Ausdruck brachte. Diese Ansicht erschien gerechtfertigt durch die Resultate von Untersuchungen über die Oxydationsprodukte dieses Körpers, die er in Gemeinschaft mit Strache[2] und Wilhelm[3] ausführte, und auf Grund deren die aus Chinolin mittels Natrium gewonnene Verbindung als Py_α-Py_α-Dichinolyl bezeichnet wurde; es war verschieden von den zu jener Zeit bekannten Dichinolylen.

Einige Jahre nach Veröffentlichung der angeführten Arbeiten berichteten Einhorn und Sherman[4] über ein Dichinolyl, das sie durch Kondensation von Py_1-Chinolylessigsäurealdehyd mit o-Amidobenzaldehyd erhalten hatten. Dieses ist mit Rücksicht auf seine Bildungsweise als Py_1-Py_2-Dichinolyl zu bezeichnen, dem die folgende Konstitutionsformel zukommt:

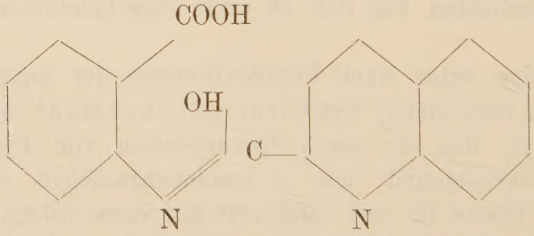
---

[1] Wiener Monatshefte 2, 491.
[2] „ „ 7, 280.
[3] „ „ 8, 197.
[4] Liebig's Annalen 287, 26.



Die zwei hier erwähnten Dichinolyle zeigen denselben Schmelzpunkt, stimmen, wie die krystallographischen Untersuchungen ergeben haben, hinsichtlich der Winkelwerte und Achsenverhältnisse überein und addieren in hoher Temperatur ein Molekül-Jodmethyl; auch diese Additionsprodukte haben denselben Schmelzpunkt. Demzufolge bezeichnete Einhorn die beiden Körper als identisch und hob hervor, dass die Konstitutionsformel der Kyklothraustinsäure, die nach Weidel bei der Oxydation des Dichinolyls erhalten wurde, mit der nunmehrigen Formel des Dichinolyls nicht in Einklang zu bringen sei.

Der Kyklothraustinsäure, die durch Oxydation des Py_α-Py_α-Dichinolyls in essigsaurer Lösung mit übermangansaurem Kali entstand, muss die Formel



zugeschrieben werden, besonders, weil sie synthetisch durch Erhitzen von Chinaldinsäure (α-Chinolincarbonsäure) mit Anthranilsäure darstellbar ist.[1] Da jedoch, so erklärt Einhorn an der bezeichneten Stelle, die Entstehung dieses

[1] Wiener Monhatshefte 8, 197.

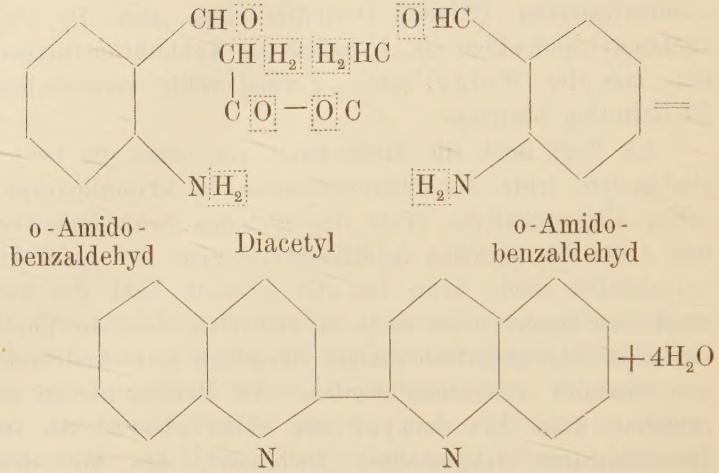
α-substituierten Chinolin-Derivates aus dem Py_1-Py_2-Dichinolyl undenkbar ist, so müsse die Kyklothraustinsäure eine von der Weidel'schen Formel völlig verschiedene Konstitution besitzen.

Es liegt noch die Möglichkeit vor, dass die beiden Dichinolyle trotz der übereinstimmenden krystallographischen Eigenschaften, trotz des gleichen Schmelzpunktes und trotz des gleichen Additionsvermögens für Jodalkyle verschieden sind; denn bei der grossen Zahl der hier möglichen Isomeren ist es ja zu erwarten, dass die physikalischen Eigenschaften einiger derselben nicht bedeutend von einander abweichen werden. Als Beweis hierfür sei erwähnt, dass Ostermayer und Hinrichsen[1] ihr aus Benzidinsulfat dargestelltes Dichinolyl, das mit dem Weidel'schen einen gleichen Schmelzpunkt hat, lange Zeit für identisch mit diesem hielten.

Zur Aufklärung habe ich untersucht, ob das von Einhorn gewonnene Dichinolyl bei der Oxydation Kyklothraustinsäure liefert, da er über einen diesbezüglichen Versuch nichts berichtet. Ferner habe ich mich bemüht, eine Synthese aufzufinden, nach welcher unzweifelhaft ein Py_α-Py_α-Dichinolyl entstehen muss, um dieses mit dem Py_1-Py_2-Dichinolyl hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften zu vergleichen. Nur dadurch schien es mir möglich, die verschiedenen noch bestehenden Zweifel und Widersprüche einer endgültigen Lösung zuzuführen.

Ich will gleich hier vorausschicken, dass die Synthese des gewünschten Dichinolyls gelungen ist und zwar durch Einwirkung von Diacetyl auf o-Amidobenzaldehyd. Dabei findet im Sinne der nachfolgenden Reaktionsgleichung Wasserabspaltung statt und wird Py_α-Py_α-Dichinolyl in reichlicher Menge gebildet, wenn die Kondensation unter bestimmten, später anzugebenden Bedingungen ausgeführt wird. Bei der Reaktion beteiligen sich zwei Moleküle o-Amidobenzaldehyd und ein Molekül Diacetyl:

[1] Berl. Berichte, 17, 2450; 18, 333.



o-Amido-benzaldehyd | Diacetyl | o-Amido-benzaldehyd

Py_α-Py_α-Dichinolyl.

Die Kondensation verläuft demnach analog der Bildung des Chinolins aus o-Amidobenzaldehyd und Acetaldehyd, worüber Friedländer[1] seiner Zeit berichtet hat.

Bevor ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen im Einzelnen mitteile, muss ich noch hervorheben, dass die Einwirkung von Diacetyl auf o-Amidobenzaldehyd je nach den Reaktionsbedingungen verschieden verläuft, und zwar erfolgt unter Umständen die Bildung eines Körpers, bei dessen Entstehung das Diacetyl wohl durch seine Gegenwart mitwirkt, nicht aber am Aufbau der neuen Formel beteiligt erscheint.

[1] Berl. Berichte 16, 1833.

Einwirkung von Diacetyl auf o-Amidobenzaldehyd in konzentrierter alkoholischer Lösung.

Wird eine konzentrierte alkoholische Lösung von Diacetyl (1. Mol.) und o-Amidobenzaldehyd (2. Mol.) mit einigen Kubikzentimetern einer fünfprozentigen Natronlauge versetzt und stehen gelassen, so scheiden sich aus der allmählich dunkel werdenden Flüssigkeit nach etwa 10 Tagen kleine krystallinische Körnchen aus.

Eine in ihrem Aussehen gleichartige Ausscheidung erhält man auch bei längerer Einwirkung von konzentrierten wässerigen Lösungen von Diacetyl und o-Amidobenzaldehyd in denselben Mengenverhältnissen. Dabei ist zu bemerken, dass die Quantität des sich abscheidenden Produktes ziemlich unabhängig ist von der des zugesetzten Aetznatrons und es hat sich bei weiteren Versuchen gezeigt, dass die Gegenwart des Aetznatrons überhaupt nicht erforderlich ist. Da diese Ausscheidung in beiden Fällen nicht sehr reichlich war, habe ich versucht, durch Erhitzen von konzentrierten alkoholischen Lösungen dieser Körper bessere Ausbeuten zu erzielen. Die nachfolgende Vorschrift hat sich als zweckmässig bewährt.

Je 8,34 g o-Amidobenzaldehyd, den ich nach den Angaben Friedländers[1] aus o-Nitrobenzaldehyd dargestellt habe, werden mit 3,01 g Diacetyl, das nach der Vorschrift Pechmanns[2] gewonnen worden, vermischt, in etwa 20 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und dann im geschlossenen Rohre durch 10 Stunden auf 100° C

[1] Berl. Ber., 17, 456.
[2] Berl. Ber., 24, 3954.

erhitzt. (Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf den Durchschnitt der in sämtlichen Röhren angewendeten Gewichtsmengen). Hierauf war der Röhreninhalt der vor dem Erhitzen eine hellgelbe Farbe besass, gelbbraun gefärbt. Beim Stehen zeigten sich nach etwa 5—6 Tagen die ersten Krystallbildungen. Sie vermehrten sich langsam, so dass nach etwa 14 Tagen die Röhrenwand mit einer dichten Kruste bedeckt war. Nach dieser Zeit habe ich die alkoholische Mutterlauge (a), welche einen starken Geruch nach Diacetyl besass, durch Absaugen von den festen Ausscheidungen (b) getrennt. Das Filtrat (a) habe ich samt dem zum Waschen benutzten Alkohol abdestilliert. Der übergehende Alkohol war durch unverändertes Diacetyl stark gelb gefärbt und hatte auch den für diese Substanz charakteristischen Geruch. Der Destillationsrückstand bildete beim längeren Stehen neue Quantitäten der Verbindung (b), welche durch Aufnehmen der inzwischen zähflüssig gewordenen Masse in wenig Alkohol gewonnen werden konnten.

Die vereinigten, mit (b) bezeichneten Ausscheidungen wurden zu ihrer Reinigung zuerst aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug bei Verarbeitung von 80 g o-Amidobenzaldehyd mit 28,5 g Diacetyl 44 g, also 55 % des ersteren. Obwohl durch diese Operation schon ein wesentlich helleres Produkt gewonnen wurde, erscheint es doch nicht als vortheilhaft, die Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren zu bewerkstelligen, weil damit ein zu grosser Verlust an Substanz verbunden ist. Die Reindarstellung dieses neuen Körpers, den ich als „Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd“ bezeichnen will, ist in jeder Weise sehr mühevoll und wird noch am raschesten durch Einhalten folgender Vorschrift bewirkt.

Die lufttrockene Substanz (b) wird in ein Säckchen aus feiner Leinewand gefüllt und mit Äther wiederholt extrahiert. Bei den ersten ätherischen Extrakten hinterblieb nach dem Abdunsten eine gelbe Masse, die nach

dem Erkalten firnissartig erstarrte. Spätere Auszüge hinterliessen Rückstände deutlich krystallinischer Natur, die jedoch immer noch von harzigen Beimengungen begleitet waren. Die Extraktion wurde beendet, sobald der Äther nach dem Verjagen ein krystallinisches, weisses Produkt abschied, das durch einen konstanten Schmelzpunkt gekennzeichnet war. Da Äther das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd nicht reichlich zu lösen vermag, kann man hier immer grosse Mengen Lösungsmittel auf einmal verwenden; zur Vermeidung allzu heftiger Siedeverzüge hängt man das Säckchen so auf, dass es den Boden des Kolbens gerade berührt.

Die ungelöst zurückbleibende, von dem Harze getrennte Substanz wurde nun aus Alkohol umkrystallisiert. So gereinigt bildet das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd eine bei 218° C (unk.) unter teilweiser Zersetzung schmelzende Substanz, welche aus einem Aggregat von glanzlosen, kleinen Krystallkörnchen besteht, die unterm Mikroskop als zu Drusen vereinte Nadeln erscheinen. Die Verbindung ist in kaltem, sowie in heissem Wasser so gut wie unlöslich und wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Essigäther, Ligroïn, Eisessig etc. nur wenig aufgenommen bei gewöhnlicher Temperatur, etwas besser in der Siedehitze. Pyridin und Aceton lösen den Körper schon in der Kälte leicht auf. Verdünnte Säuren sind ohne Einfluss und vermögen das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd nicht zu lösen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es vorübergehend rot und löst es beim Erhitzen auf. Durch Ausfällen mit Wasser lässt sich die Substanz wieder unverändert abscheiden.

Die Elementar-Analysen haben mir grosse Schwierigkeiten verursacht, da die Verbindung ausserordentlich schwer verbrennlich ist, und ich musste, um richtige Werte zu erhalten, auf die alte Liebigsche Methode zurückgreifen. Die mitgeteilten Analysen sind im Bajonettrohre mit Bleichromat ausgeführt worden. Die verwendete

Substanz stammte von verschiedenen Darstellungen, war bei 100° getrocknet und wurde, vermischt mit dem pulverisierten Bleichromat, im Bajonettrohre bei 100° im Vacuum nochmals getrocknet.

Die gefundenen Resultate sind folgende:

1. 0,1410 g Substanz gaben 0,3966 g Kohlensäure und 0,066 g Wasser.

2. 0,3496 g Substanz gaben 0,9908 g Kohlensäure und 0,1702 g Wasser.

3. 0,1948 g Substanz gaben 0,5496 g Kohlensäure und 0,0956 g Wasser.

4. 0,271 g Sustanz gaben 31,2 cm^3 Stickstoff bei 16,5° C. und 745 mm Luftdruck.

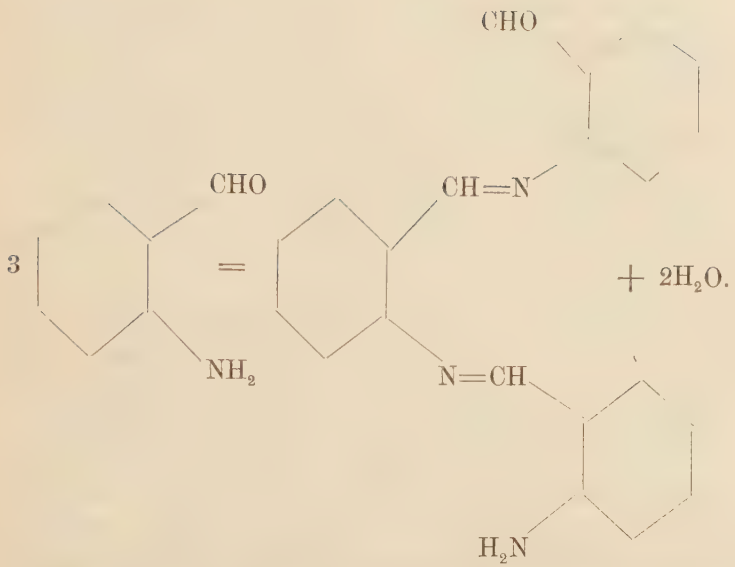
5. 0,148 g Substanz gaben 16,8 cm^3 Stickstoff bei 13° C. und 733,1 mm Luftdruck.

6. 0,136 g Substanz gaben 15,2 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 742,5 mm Luftdruck.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel ($C_{21}H_{17}N_3O$); dieselbe verlangt in 100 Teilen:

	Gefunden:							Berechnet:
	1	2	3	4	5	6	Im Mittel	
C:	76,71	77,29	76,95	—	—	—	76,98	77,06.
H:	5,18	5,41	5,50	—	—	—	5,36	5,19.
N:	—	—	—	13,00	12,92	12,59	12,87	12,84.

Ein Produkt von der Formel ($C_{21}H_{17}N_3O$) kann entstanden sein durch Kondensation dreier Moleküle o-Amidobenzaldehyd unter Austritt zweier Moleküle Wasser. Dieser Vorgang liesse sich durch das folgende Schema darstellen:



Dass der o-Amidobenzaldehyd condensationsfähig ist, hat bereits Friedländer[1] beobachtet. Bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf o-Amidobenzaldehyd erhielt er eine Verbindung von der Zusammensetzung ($C_{14}H_{12}N_2O$) mit dem Schmelzpunkte 188°—189° C., das durch Kondensation von zwei Molekülen o-Amidobenzaldehyd unter Abspaltung eines Moleküles Wasser entstanden ist. Mit diesem Körper ist meine bei 218° C. schmelzende Substanz nicht identisch.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyds, die ich nach verschiedenen Methoden auszuführen versuchte, ergaben Werte, die untereinander nicht übereinstimmten und nur annähernd mit den theoretischen Zahlen in Einklang zu bringen waren. Der Grund hierfür liegt wohl in dem Umstande, dass die Substanz von den meisten Lösungsmitteln in zu geringer Quantität aufgenommen wird. So löst beispielsweise Acetanilid, das ich bei den Depressimeterbestimmungen

[1] Berl. Ber., 17, 456.

verwendet habe, nicht ganz 1 % der Verbindung. Möglicherweise tritt aber auch in diesen Lösungen ein Zerfall des vorliegenden Produktes ein.

Der gegebenen Konstitutionsformel entsprechend liefert das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein

Diacetylprodukt.

Die Darstellung dieser Verbindung habe ich in folgender Weise durchgeführt:

10 g Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd wurden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid im Ölbade unter Rückfluss vier bis fünf Stunden erhitzt und hierauf das überschüssige Anhydrid durch Destillation im Vacuum entfernt. Der gelblichbraun gefärbte, zähe Rückstand ist in Essigäther und Benzol leicht löslich, wird von Alkohol in der Wärme aufgenommen und ist in Wasser unlöslich. Aus Essigäther, sowie aus Benzol scheidet sich das Acetylprodukt in kleinen glänzenden Krystallen ab. Die von der Mutterlauge getrennte, einmal umkrystallierte Substanz wurde zur Reinigung neuerdings in Benzol gelöst und dann die Lösung mit Ligroïn so lange versetzt, bis eine bleibende Trübung eintrat. Nach einiger Zeit schied sich die Verbindung in vollkommen reinen, feinen Krystallnadeln ab, die den konstanten Schmelzpunkt 213 °C. (unk.) besitzen. Beim Schmelzen findet keine wahrnehmbare Zersetzung statt. Die Reinigung des Acetylproduktes lässt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigäther bewirken.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100 ° getrocknet; bei höherer Temperatur (110 °) im Vacuum ist sie schon ohne Zersetzung flüchtig. Es ergaben sich für das vorliegende Produkt Werte, die mit den aus der Formel ($C_{21}H_{15}(C_2H_3O)_2N_3O$) berechneten vollständig übereinstimmen.

1. 0,2886 g Substanz gaben 0,7744 g Kohlensäure und 0,1352 g Wasser.

2. 0,2332 g Substanz gaben 0,6223 g Kohlensäure und 0,1053 g Wasser.

3. 0,2004 g Substanz gaben 0,5398 g Kohlensäure und 0,0896 g Wasser.

4. 0,1590 g Substanz gaben 14 cm^3 Stickstoff bei 16 °C. und 736,1 mm Luftdruck.

5. 0,2948 g Substanz gaben 25,6 cm^3 Stickstoff bei 12 °C. und 751 mm Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Gefunden:						Berechnet:
	1	2	3	4	5	Im Mittel	
C:	73,18	72,77	73,46	—	—	73,13.	72,99.
H:	5,20	5,03	4,96	—	—	5,06	5,11.
N:	—	—	—	9,93	10,18	10,05	10,21.

Dass diese Verbindung wirklich ein Diacetylprodukt darstellt, geht aus den Resultaten hervor, die ich bei der direkten Acetylbestimmung erhielt. Zur Durchführung derselben habe ich die Verseifung des Produktes mit einer konzentrierten alkoholischen Kalilauge vorgenommen; die Zersetzung war nach zwei bis drei Stunden beendet. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit der erforderlichen Menge einer Phosphorsäurelösung versetzt und die Essigsäure durch anhaltendes Destillieren im Wasserstoffstrome verflüchtigt. In den vereinigten Destillaten wurde nun die Essigsäure durch Titration mit Kalilauge bestimmt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind:

1. Es wurden verseift 1,202 g des Acetylproduktes. Zur Titration wurden gebraucht 70,88 cm^3 Kalilauge vom Titer (1 : 0,0044). Daraus gefundene Menge Essigsäure 0,33417 g.

2. Es wurden verseift 0,3864 g des Acetylproduktes. Zur Titration wurden gebraucht 16,7 cm^3 Kalilauge vom Titer ($^1/_{10}$ normal). Daraus gefundene Menge Essigsäure 0,1002 g.

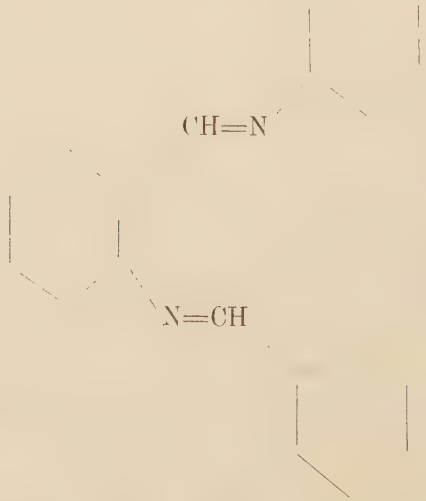
	In 100 Teilen:			
	Gefunden:		Berechnet für:	
	1	2	$(C_{21}H_{16}(C_2H_3O)N_3O)$	$(C_{21}H_{15}(C_2H_3O)_2N_3O)$
$C_2H_4O_2$	27,80	25,93	16,99	29,19.
C_2H_3O:	19,92	18,58	12,18	20,92.

Diese Zahlen stimmen also mit den für ein Diacetylprodukt berechneten Werten überein.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Ich habe die Einwirkung dieses Reagens' vorgenommen in der Erwartung, das Hydrazon des Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyds

C_6H_5—NH—N=CH



zu erhalten, fand aber, dass die Bildung dieser Verbindung nicht eintritt, sondern dass das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd im Sinne der Gleichung:

$$C_{21}H_{17}N_3O + 3C_6H_5.NH.NH_2 =$$
$$3C_6H_4.NH_2.CH:N.NH.C_6H_5 + H_2O$$

durch Phenylhydrazin in das Hydrazon des o-Amidobenzaldehyds verwandelt wird.

Die Reaktion wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt.

Zunächst nach dem Verfahren Fischers:[1]

Ich erhitzte eine konzentrierte alkoholische Lösung von 0,89 g Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd mit frisch bereitetem salzsaurem Phenylhydrazin, das mit einem Ueberschusse von essigsaurem Natron versetzt und in einer geringen Menge Wasser gelöst war.

Das Erhitzen dauerte ungefähr 5 Stunden. Beim Abdunsten des Alkohols erhielt ich eine Ausscheidung von kleinen fast weissen Krystallblättchen mit schwachem Fettglanze, die von der Lauge getrennt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 223 °.

Auf andere Weise erhält man das Hydrazon dadurch, dass man das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd mit einem grossen Ueberschusse von frisch destilliertem Phenylhydrazin vermischt und in offener Eprouvette bei der Temperatur 170° erhitzt. Dabei löst sich gleich anfangs der Aldehyd und bei 150° findet eine lebhafte Wasserdampfentwickelung statt. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist und keine Dampfbläschen mehr entweichen. Zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins wurde die beim Erkalten erstarrte, salbenartige Masse, in welcher deutlich erkennbare krystallinische Partikelchen eingebettet waren, mit salzsäurehaltigem Wasser so lange geschüttelt, bis die unlöslichen, blättrigen, schwach bräunlich gefärbten Krystalle vollkommen frei von anhaftendem Phenylhydrazin waren. Ich sammelte sie nun auf einem

[1] Berl. Ber. 17, 573.

Filter und krystallisierte sie nach dem Trocknen wiederholt aus Alkohol um. Dadurch erhielt ich die Verbindung in weissen, fettglänzenden Krystallblättchen, die sich als identisch erwiesen mit dem nach der vorher beschriebenen Methode gewonnenen Produkte, wie dies der bei 223° liegende Schmelzpunkt beweist. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, wird aber leicht von Benzol und Essigäther, schwieriger von Ligroïn gelöst. Schon bei mehrtägigem Stehen an der Luft tritt eine Braunfärbung der Krystalle ein.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten Zahlen, die mit den aus der Formel ($C_{13}H_{13}N_3$) gerechneten in guter Uebereinstimmung stehen.

*) (Hier wurde das mit salzsaurem Phenylhydrazin hergestellte Material verwendet.)

1*) 0,1932 g Substanz gaben 0,5194 g Kohlensäure und 0,1080 g Wasser.

2. 0,1392 g Substanz gaben 0,3745 g Kohlensäure und 0,0826 g Wasser.

3. 0,3215 g Substanz gaben 0,8660 g Kohlensäure und 0,1780 g Wasser.

4. 0,2242 g Substanz gaben 0,6020 g Kohlensäure und 0,1294 g Wasser.

5. 0,2012 g Substanz gaben 35 cm³ Stickstoff bei 15,5° C. und 746,2 mm Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Gefunden:					Berechnet:
	1	2	3	4	5	
C:	73,32	73,37	73,46	73,19	—	73,93.
H:	6,21	6,59	6,16	6,42	—	6,16.
N:	—	—	—	—	19.94	19,90.

Die Eigenschaften, vor allem der Schmelzpunkt, sowie die Analysenergebnisse zeigen, dass die Verbindung identisch ist mit jener, welche Friedländer[1] durch Behandlung des o-Amidobenzaldehyds mit Phenylhydrazin

[1] Berl. Ber. 25, 1753.

erhalten hat. Er giebt für das Hydrazon des o-Amidobenzaldehyds den Schmelzpunkt 222° C. an.

Durch diese Resultate wird die früher gegebene Umsetzungsgleichung für die Entstehung des Hydrazons sowie die anfangs aufgestellte Konstitutionsformel für das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd bestätigt.

Bei der Bildung des Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyds scheint sich danach das Diacetyl direkt nicht zu beteiligen. Ich habe deshalb eine Reihe von Versuchen angestellt, um das beschriebene Kondensationsprodukt auch ohne Anwesenheit des Diacetyls zu erhalten.

1. Es wurde eine Quantität o-Amidobenzaldehyd in wenig Essigäther gelöst und im zugeschmolzenen Rohre wie früher bei 100° C. 10 Stunden lang erhitzt. Die vorher gelb gefärbte Flüssigkeit hatte hierbei ihre Farbe beibehalten und schied nach einigen Tagen unverändertes o-Amidobenzaldehyd wieder aus.

2. Beim längeren (10 Stunden bei 100°) Erhitzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit einer Spur Aetznatron im geschlossenen Rohre tritt ebenfalls keine Farbenänderung ein. Beim Stehen und teilweisen Abdunsten des Alkohols scheidet sich hier überhaupt ein krystallinisches Produkt nicht aus, so dass angenommen werden muss, dass auch in diesem Falle eine Kondensation nicht erfolgt ist.

3. Eine konzentrierte alkoholische Lösung des o-Amidobenzaldehyds wurde mit etwa einem Prozent Natriumäthylat versetzt und im geschlossenen Rohre 10 Stunden bei 100° C. erhitzt. Auch hier war zunächst eine Veränderung nicht bemerkbar. Nachdem die Röhre etwa 2 Wochen gestanden hatte, schied sich plötzlich eine reichliche Menge eines krystallinischen Produktes aus. Da eine Vermehrung desselben nicht mehr eintrat, habe ich den Alkohol abgedunstet und den noch unveränderten o-Amidobenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf verflüchtigt. Die in der alkalischen Flüssigkeit (Destilla-

tions-Rückstand) suspendierten Flocken wurden mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten endlich den konstant bei 203° C. (unk.) liegenden Schmelzpunkt. Auch Äther nimmt diese Verbindung auf. Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt unterscheiden dieses Produkt wesentlich vom o-Amidobenzaldehyd und es dürfte die so gewonnene Substanz mit dem Kondensations-Produkte Friedländers identisch sein. Da die erhaltene Menge nur sehr gering war, konnte ich auf eine nähere Untersuchung nicht mehr eingehen.

Bei den beschriebenen Kondensations-Versuchen, die ohne Gegenwart von Diacetyl vorgenommen wurden, hat sich also niemals das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd gebildet und es scheint demnach, dass zur Entstehung dieses Körpers die Anwesenheit des ersteren erforderlich ist. In welcher Weise sich dasselbe bei der Reaktion beteiligt, konnte ich vorläufig nicht ermitteln.

Zur Charakterisierung des Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyds habe ich noch einige Versuche angestellt, die hier noch kurz erwähnt seien.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung meiner Substanz tritt selbst nach langer Zeit eine Veränderung nicht ein und es kann die in Verwendung genommene Substanz unverändert zurückgewonnen werden.

Lässt man konzentrierte alkoholische Kalilauge auf das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd im geschlossenen Rohre bei 150° C. einwirken, so tritt eine Zersetzung ein. Nach fünfstündigem Erhitzen öffnete ich die Röhre und konnte nach dem Abdunsten des Alkohols durch Destillation mit Wasserdampf eine kleine Menge eines chinolinartig riechenden, basischen Öles erhalten. Die Quantität war zu gering, um auf eine nähere Untersuchung eingehen zu können.

Als ich ein Gemisch von Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd mit der achtzigfachen Menge Zinkstaub im schwer-

schmelzbaren Rohre der Destillation unterwarf, erhielt ich neben harzigen Produkten nicht unerhebliche Mengen eines braunen dickflüssigen Öles; das Destillat wurde zur Reinigung in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung zur Verflüchtigung nichtbasischer Produkte längere Zeit im Sieden erhalten. Die saure Flüssigkeit schied auf Zusatz von Ätzkali ein Öl ab, das nach dem Trocknen bei 192° überging. Die Analyse der schwach gelb gefärbten, lichtbrechenden Substanz ergab folgende Werte:

0,1901 g Substanz gaben 0,5397 g Kohlensäure und 0,1381 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden:		Berechnet:
		für	für
		$(C_6H_4.CH_3.NH_2)$;	$(C_6H_5NH_2)$.
C:	77,43	78,50	77,42
H:	8,07	7,41	7,52.

Der Siedepunkt sowie die Analysenzahlen dieser Base liegen zwischen den für Anilin und Toluidin gerechneten Werten. Eine Trennung bezw. Reinigung der in dem Öle enthaltenen Substanzen konnte ich nicht durchführen.

Einwirkung von Diacetyl auf o-Amidobenzaldehyd in stark verdünnter Lösung.

Während bei der Einwirkung von Diacetyl auf o-Amidobenzaldehyd bei Gegenwart von wenig Lösungsmittel immer die Bildung eines Kondensationsproduktes erfolgt, bei der das Diacetyl nicht in Reaktion tritt, entsteht, wenn die beiden Körper in viel Wasser gelöst werden und deren Mischung mit etwas Ätznatron versetzt wird, ein Py_α-Py_α-Dichinolyl in guter Ausbeute.

Die Synthese eines solchen war, wie eingangs erwähnt wurde, beabsichtigt. Auch hier ist die Entstehung des Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyds als Nebenprodukt nachweisbar. Nach einigen Vorversuchen habe ich gefunden, dass folgendes Verfahren die besten Ausbeuten liefert.

Der Lösung von 8 g frisch bereitetem o-Amidobenzaldehyd in 2 l kaltem Wasser wurden 2.8 g Diacetyl, das in 15 cm^3 Wasser aufgenommen war, zugesetzt. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind entsprechend der Gleichung:

$$2\,C_7H_7NO + C_4H_6O_2 = C_{18}H_{12}N_2 + 4\,H_2O$$

o-Amidobenzaldehyd + Diacetyl = Py_α-Py_α-Dichinolyl + Wasser

gewählt worden.

Nun wurde in die so bereitete Lösung unter fortwährendem Schütteln verdünnte Natronlauge (4 g gelöst in 250 cm^3 Wasser) allmählich eingetragen. Die anfänglich hellgelb gefärbte Flüssigkeit begann langsam dunkler zu werden und nahm nach einiger Zeit (4—5 Stunden) dauernd eine gelblichbraune Farbe an. Gleichzeitig mit der Farbenveränderung stellte sich eine schwache Trübung ein und schon nach wenigen Stunden begann die Abscheidung kleiner, lebhaft glänzender Krystallblättchen, die sich rasch vermehrten und in der Flüssigkeit als flockige Absonderung suspendiert waren. Als nach etwa 2 Tagen eine Zunahme der krystallinischen Substanz nicht mehr zu beobachten war — der Kolben wurde inzwischen an einem kühlen Orte aufbewahrt — wurde filtriert und der Niederschlag (α) so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser neutrale Reaktion zeigte. Die gesammelten Filtrate (β) wurden der Destillation unterworfen und das Übergehende mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 218° aufwies und auch seinen übrigen Eigenschaften nach als das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd erkannt wurde.

Die Ausscheidung (α) stellt nach dem Trocknen ein hellgrau gefärbtes Aggregat von gut ausgebildeten Krystallblättchen dar, die in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Die Reinigung dieses Körpers gelingt sehr leicht durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Anwendung von etwas Tierkohle. Um Verluste zu vermeiden, ist es notwendig, das Entfärben in sehr verdünnter alkoholischer Lösung vorzunehmen. Nach dem Abdestillieren des Alkohols scheiden sich beim Abkühlen und langsamen Abdunsten wohl ausgebildete Krystalltafeln ab, die bei 189° C. (unk.) ohne Zersetzung schmelzen. Aus dem Gemisch von 8 g o-Amidobenzaldehyd und 2,8 g Diacetyl erhielt ich 3 g vollkommen reine Substanz. Dies entspricht 36 Prozent der theoretischen Ausbeute. Die Verbindung, die die Zusammensetzung des Dichinolyls besitzt, ist vollkommen farblos, hat starken Glasglanz und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln verhältnismässig leicht löslich.

Die Analysen, die ich mit der bei 100° C. getrockneten Substanz ausgeführt habe, ergaben folgende Werte:

1. 0,2205 g Substanz gaben 0,6820 g Kohlensäure und 0,0958 g Wasser.

2. 0,2495 g Substanz gaben 24,6 cm^3 Stickstoff bei 22° C. und 743,5 mm Luftdruck.

Aus diesen Zahlen ist die Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zu berechnen. Diese erfordert in 100 Teilen:

	Gefunden:		Berechnet:
C:	84,36	—	84,37
H:	4,82	—	4,69
N:	—	10,92	10,93

Demnach ist die Kondensation in der erwarteten Weise eingetreten und es muss das vorliegende Produkt als Py_α-Py_α-Dichinolyl betrachtet werden.

Der Schmelzpunkt (189° C.) dieses synthetisch gewonnenen Dichinolyls wies auf die Möglichkeit hin, dass

es mit dem von Weidel[1] seiner Zeit dargestellten β-Dichinolin identisch sei, denn diese bei der trockenen Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk als Nebenprodukt auftretende Substanz schmilzt bei 192° C. (unk). Durch die krystallographische Untersuchung wurde diese Vermutung bestätigt.

Die Krystalle, die gemessen wurden, gewann ich bei längerem Stehen einer Lösung des Py_α-Py_α-Dichinolyls in Benzol. Dabei bildeten sich grosse, schön ausgebildete Tafeln, die Herr Hofrat v. Lang so gütig war, einer Untersuchung zu unterziehen.

Die Resultate derselben lasse ich hier folgen:

„Krystallsystem: monoklin.

Formen: 100, 001, $\bar{1}01$, wobei sie nach der Symmetrieaxe verlängert und oft plattenförmig durch Vorherrschen der Fläche 001 sind.

Winkel:		1881 gemessen:
001 : 100	= 82° 57′	84° 30′
100 : $10\bar{1}$	= 23° 37′	23° —
110 : 100	= 71° 20′	

Die Krystalle sind jedenfalls identisch mit den 1881 untersuchten des β-Dichinolyls, an welchen aber die Fläche 110 fehlte und die keine genauen Messungen gestatteten. Für die Identität spricht auch das gleiche Verhalten im Polarisations-Apparate."

Zur weiteren Charakterisierung der Substanz habe ich die

Einwirkung von Jodmethyl

untersucht.

Eine Addition dieses Körpers an das vorliegende Dichinolyl erfolgt nur sehr schwierig. Beim Erhitzen der

[1] Wiener Monatshefte 2, 491.

Base mit einem Überschusse von Jodmethyl auf dem Wasserbade löst sich dieselbe, wird aber beim Erkalten wieder unverändert abgeschieden; erhitzt man jedoch im geschlossenen Rohre längere Zeit (6 Stunden) auf 120° bis 140°, so ist nach dem Erkalten die Ausscheidung einer reichlichen Menge eines schwach glänzenden, rot gefärbten, krystallinischen Produktes zu beobachten. Der nach dem Abdunsten des überschüssigen Jodmethyls hinterbliebene Rückstand wurde zur Entfernung etwa vorhandener, noch unangegriffener Base mit siedendem Benzol extrahiert. Dabei blieb das Additionsprodukt ungelöst und konnte durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt werden. Schliesslich habe ich das Produkt in wenig siedendem Wasser gelöst. Die Flüssigkeit schied nun bei längerem Stehen kleine, schwach glänzende, gelb gefärbte Krystallnadeln ab, die sich beim Erhitzen bis auf 170° nicht veränderten. Bei 185° tritt unter Verfärbung Zersetzung ein, ohne dass sich die Masse verflüssigt. Erst bei 189° schmilzt dieselbe. Aus diesem Verhalten scheint hervorzugehen, dass das Additionsprodukt bei 185° das Jodmethyl abspaltet und der Rückstand daher denselben Schmelzpunkt zeigt wie das Py_{α}-Py-$_{\alpha}$-Dichinolyl.

Eine Jodbestimmung, die ich mit der bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ausgeführt habe, ergab einen Wert, der auf die Formel ($C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$) hinweist.

0,4297 g Substanz gaben 0,2351 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

Gefunden:	Berechnet:	
	für ($C_{18}H_{12}N_2.CH_3J$)	für ($C_{18}H_{12}N_2(CH_3J)_2$)
J: 29,51	31,82	46,93.

Diese Zahlen beweisen, dass das Py_{α}-Py_{α}-Dichinolyl nur ein Molekül Jodmethyl zu addieren imstande ist. Da nun meinem Produkte unbedingt eine symmetrische Konstitution zugeschrieben werden muss, so ist die An-

nahme, die häufig gemacht wird, dass ein Dichinolyl, welches nur ein Molekül eines Alkyljodids zu addieren vermag, ein unsymmetrisches sein müsse, nicht beweisend für diesen Umstand. Mein Dichinolyl zeigt gegen Jodmethyl dasselbe Verhalten, wie das Py_1-Py_2-Dichinolyl, welches auch nur ein Molekül dieser Verbindung addiert.

Die folgende Zusammenstellung soll die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden bis jetzt bekannten Dichinolyle, welche beiderseitig im Pyridinkerne verknüpft sind, zum Ausdrucke bringen.

	Py_α-Py_α-Dichinolyl	Py_1-Py_2-Dichinolyl
Schmelzpunkt	189°	175,5
Krystallsystem	monoklin	monoklin
Jodmethylat	$C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$ Schwach glänzende gelbe Nadeln, die sich bei 185° zersetzen, bei 189° schmelzen.	$C_{18}H_{12}N_2 . CH_3J$ Glänzende Prismen, die sich bei 200° bräunen u. bei 286° schmelzen.

Da das von Weidel erhaltene β-Dichinolin identisch mit dem von mir synthetisch dargestellten Py_α-Py_α-Dichinolyl ist, so muss auch das von O. Fischer und H. van Loo[1] bei der trockenen Destillation der o-Chinolinsulfosäure in zehnprozentiger Ausbeute entstehende Dichinolyl als Py_α-Py_α-Dichinolyl bezeichnet werden, zumal da Dr. Grünling[2] durch eine krystallographische Untersuchung die Identität desselben mit dem von v. Lang gemessenen β-Dichinolin nachgewiesen hat. Ferner sind

[1] Berl. Ber. 17, 1899; 19, 2471.

[2] Berl. Ber. 14, 1287.

die Produkte, die einerseits Graham und Japp[1] durch Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid und andererseits Zimmermann und Müller[2] beim Durchleiten von Chinolin durch glühende Röhren in kleinen Quantitäten erhielten, vermuthlich auch identisch mit meinem Dichinolyl, da die von den genannten Forschern angegebenen Schmelzpunkte mit denjenigen des β- Dichinolins nahezu übereinstimmen.

Durch die folgende Zusammenstellung möge auf die Ähnlichkeit in den Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen erhaltenen und höchst wahrscheinlich mit einander identischen Produkte, die dann alle als Py_α-Py_α-Dichinolyl, bezw. als Py_1-Py_1-Dichinolyl zu bezeichnen wären, noch besonders hingewiesen werden.

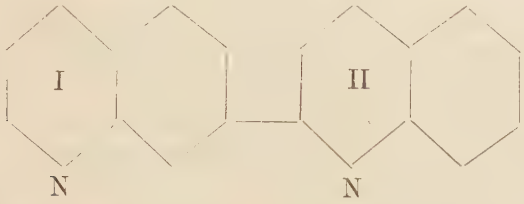
---

[1] Berl. Ber. 14, 1287.

[2] Berl. Ber. 17, 1965.

	Weidel. β-Dichinolin.	Graham u. Japp, Dichinolylin.	Fischer und van Loo. β-Dichinolylin.	Zimmermann und Müller. Dichinolin.	Schmook. Pyα-Pyα-Dichinolyl.
Schmelzpunkt und Aussehen:	192,5	191° Seidenglänzende Blättchen, unzers. subl.	192°—193° Seidenglänzende Blättchen, Tafeln, subl. in iris. Blättchen	191° Silberglänzende Blättchen oder platte Nadeln, unzers. subl.	189° Gut ausgebildete Tafeln mit starkem Glasglanz
Krystall-Formen:	System: monosymm. Flächen: 001,101, 100, 010. Winkel: $001.\bar{1}01 = 23°$ $\bar{1}01.\bar{1}00 = 84°30'$ Gemessen von v. Lang		Nach Dr. Grünlig identisch m. den von v. Lang gemessenen Formen.		System: monoklin Formen: 100, 001, $\bar{1}01$ Winkel: $001:100 = 82°57'$ $100:\bar{1}0\bar{1} = 13°37'$ $110:100 = 71°20'$ Gemessen von v. Lang
Jodalkylat:			$C_{18}H_{14}N_2C_2H_5J$		$C_{18}H_{14}N_2CH_3J$ Schwach glänz. gelbe Nadeln, die sich bei 185° zersetzen und bei 189° schmelzen

O. Fischer und H. van Loo erteilten ihrem Dichinolyl auf Grund der Ergebnisse der Oxydation dieses Körpers die Formel

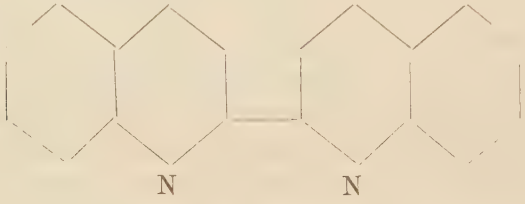


heben aber hervor, dass die Verknüpfungstelle des einen Chinolinrestes mit dem andern nur für den Kern I sicher sei, während das Eingreifen in den Kern II sowohl in α-, als β-, als γ-Stellung stattfinden könne. Durch Oxydation ihres Dichinolyls in essigsaurer Lösung (l. c. pag. 1901) mit der berechneten Menge Chromsäure erhielten sie eine Chinolinmonocarbonsäure vom Schmelzpunkte 255°—257°, welche sie als Anachinolincarbonsäure bezeichneten und die sie in ihrer zweiten Mitteilung [1] mit der von Skraup und Brunner [2] durch Oxydation von m-Toluchinolin dargestellten m-Chinolincarbonsäure identifizierten.

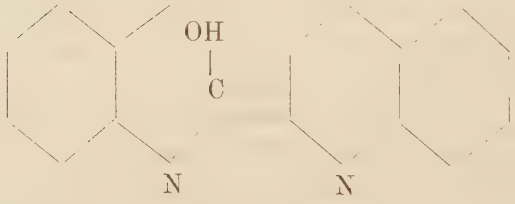
Da die Bildung des Py_α-Py_α-Dichinolyls aus o-Amidobenzaldehyd und Diacetyl in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, eine Umlagerung dabei wohl nicht eintreten kann, die Konstitution dieses Körpers mithin als sichergestellt betrachtet werden muss, so ist die Entstehung von m-Chinolincarbonsäure wohl nur durch die Annahme zu erklären, dass sich bei der Oxydation sekundäre Reaktionen abgespielt haben. Keinesfalls aber ist die Entstehung dieser Säure für die Konstitution beweisend. Da die Menge des Dichinolyls, die mir zur Verfügung stand, keine sehr bedeutende war, konnte ich eine Oxydation nach der Vorschrift von Fischer

[1] Berl. Ber. 19, 2473.
[2] Wiener Monatshefte 7, 142.

und van Loo nicht wiederholen. Ich habe nur einen Versuch in dieser Richtung ausgeführt, um zu entscheiden, ob das Py_α-Py_α-Dichinolyl die Kyklothraustinsäure liefert, welche Weidel und Wilhelm[1] durch Einwirkung von Chinaldinsäure auf Anthranilsäure synthetisch dargestellt haben, und die bei der Oxydation des aus Chinolin und Natrium entstandenen Dichinolyls zuerst erhalten wurde. Wie die folgenden Formeln zeigen, muss die Entstehung dieser Säure aus einem Py_α-Py_α-Dichinolyl unbedingt erfolgen.



Py_α-Py_α-Dichinolyl.



Kyklothraustinsäure.

Die Versuche haben in der That die Richtigkeit dieser Voraussetzungen erwiesen. Ich habe die Oxydation genau nach der Vorschrift von Weidel und Strache[2] vorgenommen und zwar wurden 2,5 g vollkommen reines Py_α-Py_α-Dichinolyl in 125 cm^3 heissem Eisessig gelöst und in die zum Sieden gebrachte Flüssigkeit eine heisse Lösung von 16,2 g Kaliumpermanganat in 250 cm^3 Wasser in kleinen Partien eingetragen. Anfangs wurde das Oxydations-

[1] Wiener Monatshefte 8, 197.
[2] „ „ 7, 280.

mittel unter Kohlensäureentwickelung rasch verbraucht; die Flüssigkeit färbte sich braun und schied endlich Braunstein ab. Nachdem das gesamte übermangansaure Kali eingetragen worden, wurde weiter erhitzt, bis die rosenrote Färbung verschwunden war. Nach dem Erkalten sammelte ich den Braunstein auf einen Filter und wusch ihn sorgfältig mit kaltem Wasser. Der Niederschlag gab nach Behandlung mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure eine reichliche Menge eines flockigen, krystallinischen Produktes, das mit Wasser vollständig von den löslichen Mangansalzen befreit wurde. Um noch etwa vorhandene Spuren unangegriffenen Dichinolyls zu entfernen, habe ich die Ausscheidung neuerdings in verdünnter Kalilauge gelöst, wobei die Base unverändert blieb, und das von jener getrennte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Dadurch schied sich das Oxydationsprodukt in Form, glanzloser, fast weisser Nadeln ab, die ich nach dem Auswaschen bei 100° trocknete und dann aus siedendem Xylol mehrmals umkrystallisierte (einmal unter Entfärben mittels Tierkohle). Beim Erkalten der siedenden Lösung entstanden feine Krystalle, die nach dem Trocknen ein lockeres Haufwerk von farblosen Nadeln mit schwachem Seidenglanze darstellen. Ich erhielt aus 2,5 g Dichinolyl 1,5 g völlig reine Kyklothraustinsäure. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 245°—252° C. (unk.)

Die Analyse der bei 120° zur Gewichtskonstanz getrockneten Säure ergab Werte, die mit den aus der Formel der Kyklothraustinsäure ($C_{17} H_{12} N_2 O_3$) gerechneten nahezu übereinstimmen.

0,2402 g Substanz gaben 0,6094 g Kohlensäure und 0,0873 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden:	Berechnet:
C:	69,15	69,86.
H:	4,04	4,11.

Um die Identität dieses Oxydationsproduktes mit der Kyklothraustinsäure noch weiter zu bestätigen, habe ich den letzten Rest meines Oxydationsproduktes durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid der Kyklothraustinsäure verwandelt. Hierzu wurde die Säure mit Essigsäureanhydrid im Ölbade einige Zeit (½ Stunde) im Sieden erhalten. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit schieden sich farblose dünne Nadeln ab, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum den Schmelzpunkt 201 °C. (unk.) besassen. Weidel und Strache geben den Schmelzpunkt ihres Anhydrids zu 196 °C. an.

Nach diesen Resultaten scheint die Identität meines Oxydationsproduktes mit der Kyklothraustinsäure erwiesen zu sein und damit ist auch ein weiterer Beweis für die Konstitution des Py_{α}-Py_{α}-Dichinolyls gegeben.

Es erübrigt jetzt nur noch, den Nachweis zu führen, dass das Py_1-Py_2-Dichinolyl Einhorns, beziehungsweise das durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin entstehende Produkt bei der Oxydation ein von der Kyklothraustinsäure verschiedenes Produkt liefert. Zu diesem Ende habe ich mir nach den Angaben Einhorns eine grössere Quantität Chinolylacetaldehyd dargestellt und habe dasselbe durch Kondensation mit o-Amidobenzaldehyd in das Py_1-Py_2-Dichinolyl übergeführt, 14 g der sorgfältig gereinigten Base wurden in genau der gleichen Weise, wie dies früher beschrieben worden ist, mit Kaliumpermanganat der Oxydation unterworfen. Nach entsprechender Reinigung des Rohproduktes erhielt ich endlich eine Säure, die, abgesehen von ganz geringfügigen Abweichungen im Aussehen, alle Eigenschaften der Kyklothraustinsäure zeigte und so wie diese unter Zersetzung bei 251 ° schmolz.

Die Analyse der wiederholt umkrystallisierten, bei 120 ° getrockneten Substanz lieferte wieder die mit der Formel ($C_{17}H_{12}N_2O_3$) übereinstimmenden Werte.

0,2484 g Substanz gaben 0,6355 g Kohlensäure und 0,0968 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden:	Berechnet:
C:	69,77	69,86.
H:	4,32	4,11.

Die Entstehung der Kyklothraustinsäure aus dem synthetisch gewonnenen Py_1-Py_2-Dichinolyl ist allerdings auffällig, zumal da die Konstitution der Base sowohl als auch die des Oxydationsproduktes sichergestellt ist. Es ist daher nur denkbar, dass während der Oxydation eine Umlagerung des Dichinolyls eingetreten ist. Für die Möglichkeit einer derartigen Umlagerung, oder, wie Einhorn annimmt, für die Bildung der Kyklothraustinsäure aus der bei der Oxydation entstandenen Chinaldin- und Anthranilsäure infolge eines secundären Prozesses sprechen die erhaltenen Ausbeuten.

Während ich bei der Oxydation meines Py_α-Py_α-Dichinolyls aus 2,5 g Base 1,5 g reine Kyklothraustinsäure erhielt, was einer Ausbeute von 60 % entspricht, konnte ich trotz peinlichster Einhaltung der gleichen Vorschriften aus 14 g Py_1-Py_2-Dichinolyl nur 2,5 g reine Säure gewinnen, was nur eine Ausbeute von 17,8 % bedeutet.

Wenngleich ich nach dem Gesagten keinen Grund habe, zu zweifeln, dass diese aus Py_α-Py_α-Dichinolyl einerseits und aus Py_1-Py_2-Dichinolyl andererseits bei der Oxydation entstehenden Säuren identisch sind, möchte ich doch darauf aufmerksam machen, dass trotz der fast vollständigen Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften der beiden Produkte noch immer die Möglichkeit vorliegt, dass dieselben doch nicht identisch sind, welche Behauptung nur durch einen neuen Vergleich der bei weiterer Oxydation entstehenden Verbindungen erwiesen werden könnte. Für derartige Versuche war die mir zur Verfügung stehende Materialmenge zu gering.

Zum Schlusse will ich die Resultate der vorliegenden Untersuchungen kurz zusammenstellen.

1. Aus o-Amidobenzaldehyd entsteht — wahrscheinlich unter Mitwirkung von Diacetyl — in konzentrierter alkoholischer Lösung das Anhydro-Tri-o-Amidobenzaldehyd.

2. Aus o-Amidobenzaldehyd und Diacetyl in verdünnter wässeriger Lösung entsteht in Gegenwart von Ätznatron das Py_α-Py_α-Dichinolyl, welches mit dem von Weidel bei der trockenen Destillation der Cinchoninsäure mit Kalk erhaltenen β-Dichinolin und dem von Fischer und van Loo bei der trockenen Destillation von o-Chinolinsulfosäure beschriebenen β-Dichinolylin identisch ist.

3. Das Py_α-Py_α-Dichinolyl liefert sowie das Py_1-Py_2-Dichinolyl bei der Oxydation Kyklothraustinsäure.

Vorliegende Arbeit wurde von mir im 1. chemischen Laboratorium der Universität Wien ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hugo Weidel für die liebenswürdige Unterstützung bei meiner Arbeit auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.